

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij
Prehrambena tehnologija

INES STAROVEŠKI

7311/PT

ZELENA OTAPALA U NETOPLINSKIM EKSTRAKCIJAMA
ZAVRŠNI RAD

Naziv znanstveno-istraživačkog projekta:

„Ekstrakcije bioaktivnih spojeva iz mediteranskog bilja sa “zelenim otapalima” primjenom visokonaponskog pražnjenja” (IP-2016-06-1913) financiranog sredstvima Hrvatske zaklade za znanost.

Mentor : prof.dr.sc. ANET REŽEK JAMBRAK

Zagreb, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno – tehnološko inženjerstvo

Laboratorij za procesno – prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

ZELENA OTAPALA U NETOPLINSKIM EKSTRAKCIJAMA

Ines Staroveški, 0058209202

Sažetak: Alternativna otapala iz obnovljivih izvora za ekstrakciju, pročišćavanje i formulaciju prirodnih i prehrambenih proizvoda privukla su veliku pažnju posljednjih godina. Klasična organska otapala uzrokuju brojne negativne učinke na okoliš i zdravlje ljudi, a neizbježni su za korištenje u kemijskoj i biotehnološkoj industriji. U skladu s time, cilj ovog rada bio je predstaviti neka zelena otapala kao što su voda, superkritični fluidi, ionske kapljevine, eutektička otapala i ostala otapala iz prirodnih izvora kao učinkovita otapala u inovativnim procesima ekstrakcije, prihvatljiva sa stajališta zelene kemije. Ne-toplinske tehnologije (visoko hidrostatski tlak, pulsirajuće električno polje, ultrazvuk, ekstrakcija sa superkritičnim fluidima) su u razvoju kako bi se unaprijedio postupak ekstrakcije.

Ključne riječi: ekstrakcija, eutektička otapala, inovativne tehnike, zelena otapala

Rad sadrži: 32 stranica, 5 slika, 2 tablice, 28 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

**Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici
Prehrambenobiotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000
Zagreb**

Mentor: prof.dr.sc. Anet Režek Jambrak

Datum obrane: rujan, 2018.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

University undergraduate study Food Technology

Department of food engineering

Laboratory for food processes engineering

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

GREEN SOLVENTS IN NON-THERMAL EXTRACTIONS

Ines Staroveški, 0058209202

Abstract: Alternative solvents from renewable resources for extraction, purification and formulation of natural and food products have attracted a lot of attention in recent years. Conventional organic solvents, commonly used in chemical and biotechnological industry, cause numerous negative effects on the environment and human health. Accordingly, the aim of this study was to present some green solvents such as water, supercritical fluids, ionic liquids, eutectic solvents and other solvents from natural sources as efficient solvents in innovative extracting processes acceptable from the point of view of green chemistry. Non-thermal technologies (high hydrostatic pressure, pulsed electric fields, ultrasounds, and supercritical fluid assisted) are in development to enhance the extraction process.

Keywords: extraction, eutectic solvents, green solvents, innovative techniques

Thesis contains: 32 pages, 5 figures, 2 tables, 28 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Anet Režek Jambrak, PhD, Full professor

Defence date: September, 2018.

Ovaj rad izrađen je u sklopu znanstveno-istraživačkog projekta

„Ekstrakcije bioaktivnih spojeva iz mediteranskog bilja sa “zelenim otapalima” primjenom visokonaponskog pražnjenja” (IP-2016-06-1913) financiranog sredstvima Hrvatske zaklade za znanost.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. ZELENA EKSTRAKCIJA	2
3. ZELENA OTAPALA	8
3.1. Voda	9
3.2. Superkritični fluidi	11
3.3. Ionske kapljevine	13
3.4. Eutektička otapala	15
3.4.1. Priprema eutektičkih otapala	17
3.4.2. Prirodna eutektička otapala	18
3.5. Glicerol	19
3.6. Terpeni	20
3.7. Biljna ulja	22
4. NE-TOPLINSKE EKSTRAKCIJE	24
4.1. Ekstrakcija potpomognuta ultrazvukom	24
4.2. Ekstrakcija pomoću visokog hidrostatskog tlaka	27
4.3. Ekstrakcija potpomognuta pulsirajućim elektičnim polje	27
5. ZAKLJUČAK	29
6. LITERATURA	30

1. UVOD

Posljednjih su nekoliko godina globalna ekonomska kriza, rastuće cijene hrane, energije i drugih roba te povećana svijest o utjecaju čovjeka na okoliš potaknuli koncept zelene ekonomije u središte političkih, gospodarskih i znanstvenih rasprava. Glavni ciljevi Europske Unije vezani uz očuvanje okoliša usredotočeni su na sljedeća područja: energija; emisija stakleničkih plinova i tvari koje oštećuju ozonski omotač; kakvoća i zagađenje zraka; emisije stakleničkih plinova i onečišćivača zraka iz sektora prijevoza otpada; voda; održiva potrošnja i proizvodnja; kemikalije; biološka raznolikost i korištenje zemljišta. U mnogim industrijskim procesima primjenjuje se velika količina hlapljivih i zapaljivih organskih otapala koja se dobivaju iz neobnovljivih sirovina poput nafte te stoga njihova primjena čini značajan dio ekoloških i ekonomskih značajki procesa. Ta klasična organska otapala uzrokuju brojne negativne učinke na okoliš i zdravlje ljudi, a neizbježni su za korištenje u kemijskoj i biotehnološkoj industriji. Budući da Direktiva Europske Unije o industrijskim emisijama izričito zahtijeva ograničenje emisije određenih hlapljivih organskih spojeva, kao i ostalih značajnih onečišćivača zraka, u razvoju zelenih tehnologija posebna pažnja je usmjerena ka razvoju novih, ekološki prihvatljivih otapala koja bi također zadovoljila i tehnološke te ekonomske zahtjeve.

Znanstvenici Anastas P.T. i Warner J.C. postavljaju temelje teorije zelene kemije poznatije kao 12 načela zelene kemije. Gotovo šezdeset godina poslije, s istim žarom znanstvenici diljem svijeta ispituju i istražuju nove mogućnosti zamjene i razvoja proizvoda i procesa s ciljem očuvanja okoliša. Općenito, cilj zelene kemije je pronalaženje, dizajniranje i primjena kemijskih proizvoda i procesa kako bi se postiglo smanjenje ili eliminacija uporabe i tvorbe opasnih supstanci, uz istovremeno povećanje iskorištenja procesa.

U prehrambena industrija sve se intenzivnije razvijaju ne-toplinske tehnike obrade hrane kao što su ultrazvuk visokog intenziteta, visoki hidrostatski tlak, netoplinske plazme i pulsirajuće električno polje. Takve nove ne-toplinske tehnike omogućavaju provedbu ekstrakcije bioaktivnih tvari bez primjene organskih otapala pri čemu se kao otapalo može koristiti neka tzv. "zelena otapala" npr. voda, etanol, superkritički fluidi, D-limonen, eutektička otapala i dr.

2. ZELENA EKSTRAKCIJA

Ekstrakcija se definira kao proces izdvajanja neke tvari iz čvrste ili tekuće smjese prikladnim otapalom u kojem je ta tvar topljiva ili ima bolju topljivost od preostalih sastojaka smjese. Ekstrakcija je jedan od temeljnih separacijskih procesa u pojedinim granama prehrambene industrije, kao što je proizvodnja ulja i šećera, ili se koristi za dobivanje različitih aromatičnih sastojaka iz biljnih sirovina, za dekafeinizaciju kave ili proizvodnje ekstrakta kave, u proizvodnji pektina itd. S obzirom na agregatno stanje dviju faza, razlikuje se ekstrakcija: čvrsto-tekuće (izluživanje) i tekuće-tekuće. Princip ekstrakcije temelji se na pojavi molekulske difuzije, koju karakterizira izjednačavanje koncentracija otopljenih tvari u sustavima koji dođu u međusobni dodir. Procesi ekstrakcije mogu se provesti diskontinuirano, pseudokontinuirano ili kontinuirano. U suvremenim tehnologijama danas se proces ekstrakcije najčešće provodi u kontinuiranim uređajima različitih operativnih i konstrukcijskih rješenja, prilagođenih specifičnim zahtjevima u pogledu svojstva sirovina, načinu pripreme i kapacitetu (Lovrić, 2003).

Za odabir otapala bitna je velika selektivnost tj. da dobra otapa ključne komponente, a da ne otapa druge sastojke, nemiješljivost primarnog i sekundarnog otapala, jednostavna regeneracija, velika razlika gustoća, siguran rad, nereaktivnost s biljnim sastavnicama, ne smije nagrizati materijal strojeva, treba biti neškodljiv za ljudsko zdravlje, dostupan i jeftin (Škevin, 2018).

Konvencionalni procesi ekstrakcije u industrijskom mjerilu imaju velike nedostatke kao što su nepotpuno iskorištenje ekstrakta, uporaba iznimno velike količine organskih otapala te visoka potrošnja energije zbog izrazito dugog vremena ekstrakcije i intenzivnog zagrijavanja i/ili miješanja tijekom ekstrakcije. Stoga je cilj zelene kemije zamjena tradicionalnih metoda ekstrakcije zelenom ekstrakcijom. Tako se uz korištenje zelenih otapala, predlaže korištenje alternativnih izvora energije prilikom ekstrakcije. Među mnogim metodama ekstrakcije ističe ekstrakcija potpomognuta istovremenim ultrazvučnim i mikrovalnim zračenjem. Ovakav način ekstrakcije osigurava skraćanje procesa, smanjenje utroška energije i povećanje prinosa.

Definicija zelene ekstrakcije je sljedeća: „Zelena ekstrakcija se temelji na pronalaženju i dizajniranju ekstrakcijskih procesa koji će smanjiti potrošnju energije, omogućiti uporabu alternativnih otapala i obnovljivih prirodnih proizvoda te osigurati visokokvalitetan i siguran ekstrakt, odnosno proizvod.“ Utvrđena su tri glavna rješenja za dizajniranje i vođenje

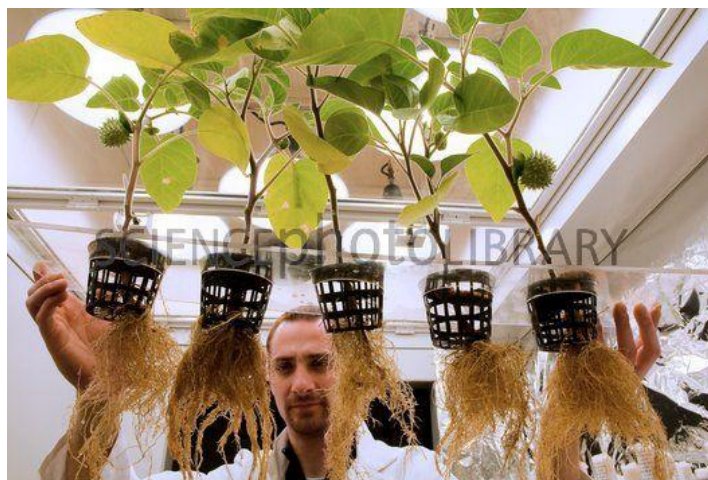
laboratorijskih i industrijskih procesa zelene ekstrakcije, kako bi se postigla optimalna potrošnja sirovina, otapala i energije, a to su: poboljšanje i optimizacija postojećih procesa; inovacije u procesima i postupcima i inovacije u otkrivanju novih otapala.

Principi zelene ekstrakcije

Osmišljeno je šest principa zelene ekstrakcije prirodnih proizvoda koji su prihvaćeni kao smjernice za industrijsku uspostavu zelene ekstrakcije te su nadalje nabrojane i opisane.

Princip 1: *Pronalazak novih izvora biljnih materijala i uporaba obnovljivih izvora biljnih materijala*

Sve veća potražnja prirodnih proizvoda i ekstrakata dovodi do pretjeranog iskorištavanja prirodnih biljnih resursa. Povijest izvještava nekoliko primjera izumiranja biljaka zbog pretjerane upotrebe; očuvanje biološke raznolikosti stoga je obvezno u pogledu budućih generacija. Kod zelene ekstrakcije, poželjna je uporaba potpuno obnovljivih izvora kojima je omogućen intenzivan in vivo ili in vitro uzgoj. Nova tehnologija "plant milking" razvijena je za proizvodnju i vađenje željenih tvari bez uništavanja biljke. Biljke se uzgajaju u stakleniku u tekućinem mediju te izlučivanje tvari kroz korijenje u mediju kulture potaknuti su fizikalnom, kemijskom ili biološkom stimulacijom. Tvari se zatim skupljaju standardnim postupcima ekstrakcije i pročišćavanja. Taj je proces više usmjeren na proizvodnju aktivnih sastojaka iz rijetkih biljaka čija je kemijska sinteza teška i skupa. Četvrtina postojećih lijekova izolirana je iz biljaka, a najpoznatiji primjer je paklitaksel protiv raka (Taxol®) koji je izvađen iz kora zapadnog tisa. U slučaju tise, ova nova metoda berbe, daje puno veće količine paklitaksela nego tradicionalne metode berbe. Da bismo uspjeli upotrijebiti ovu tehniku u velikoj mjeri, nekoliko stotina staklenika bilo bi dovoljno za zadovoljavanje svjetske potražnje za paklitakselom za jednu godinu.



Slika 1. Plant milking (Anonymous 1, 2018)

Princip 2: *Uporaba alternativnih otapala, uglavnom vode i otapala iz prirodnih izvora*

Zbog potrošača i brojnih regulatornih tijela, zabrinutosti za sigurnost, okoliš i zdravlje, koje zahtijevaju bolju kontrolu u kemijskoj i prehrambenoj industriji, trenutno se promatra nova tendencija vraćanja prema prirodnim proizvodima. Prirodni proizvodi kao što su voće i povrće, začini, aromatična ljekovita bilja i ljekovita biljka su složene mješavine bioaktivnih spojeva kao što su lipidi, bjelančevine, vitamini, šećeri, fibrini, arome, eterična ulja, pigmenti, antioksidanti itd. Izlučivanje tih bioloških spojeva zahtijevaju uporabu otapala kao što su heksan, diklormetan, toluen, aceton, kloroform, itd. Međutim, ta otapala su klasificirana kao opasna za okoliš i zdravlje. Većina organskih otapala je zapaljiva, hlapljiva, a često i toksična te odgovorna za onečišćenje okoliša i efekt staklenika. Zbog ovih negativnih učinaka takva otapala treba izbjegavati što je više moguće. Dakle, iz sigurnosnih, ekonomskih i ekoloških aspekata, potrebna je zamjena organskih otapala zelenim otapalima. Razvijene su brojne inovacije prema zelenim otapalima kao što su tehnologija bez otapala, uporaba vode kao alternativnog otapala i uporaba ionskih tekućina. Među zelenim otapalima, otapala iz prirodnih izvora predstavljaju važnu ulogu u zamjeni petrokemijskih otapala. Oni su obnovljivi resursi proizvedeni od biomase kao što su drvo, škrob, biljna ulja ili plodovi. Prednosti takvih otapala je visoka moć otapanja, netoksičnost, biorazgradivi su i nezapaljivi. Njihova ograničenja i nedostaci su zbog troškova, visoke viskoznosti, visoke točke ključanja i stvaranja neugodnih mirisa.

Tablica 1. Osnovne karakteristike alternativna otapala za zelenu ekstrakciju (Chemat i sur., 2012)

Alternativna otapala	Tehnike ekstrakcija (primjene)	Polarni spojevi	Slabo polarni spojevi	Ne-polarni spojevi	Zdravlje i sigurnost	Cijena	Ekološki otisak
Bez upotrebe otapala	Mikrovalna ekstrakcija (antioksidansi, esencijalna ulja)	+++	+		+++	+	+++
	Pulsirajuće električno polje (antioksidansi, pigmenti)	+++	+		+++	+	+++
Voda	Destilacija (esencijalna ulja)	++	+		+	++	+
	Destilacija potpomognuta mikrovalovima (esencijalna ulja)	+++	+++	+	+	+	++
	Ekstrakcija superkritičnom vodom (arome)	+	++		+	+	+
CO₂	Ekstrakcija superkritičnim fluidom (dekafeinizacija čaja i kave)	-	+	+++	+	+	+
Ionske tekućine	Amonijeve soli (artemizinin)	-	+	+++	-	-	++
Otapala iz prirodnih izvora	Etanol (pigmenti i antioksidansi)	+	+	-	-	++	+
	Glicerol (polifenolni spojevi)	+	+	-	-	+	+
	Terpeni kao što je d-limonen (ulja i masti)	-	-	++	-	+	+
	Prirodna eutektička otapala (biološki aktivni spojevi)	+++	+	-	+++	++	+++
Petrokemijska otapala	n-heksan (ulja i masti)	-	+	+++	---	++	---

Princip 3: *Smanjenje potrošnje energije*

Budući da klasični postupci ekstrakcije zahtijevaju veliki utrošak energije nužno pronaći metode koje bi smanjile utrošak energije, skratile vrijeme ekstrakcije, imale manji utjecaj na okoliš, bile sigurne i jeftine, te uz to i povećale iskorištenje ekstrakcije. Postoje nekoliko načina za smanjenje potrošnje energije, a to su:

☞ optimiranje postojećih procesa

☞ regeneracija energije oslobođene tijekom procesa ekstrakcije

☞ primjenom inovativne tehnologije

Nakon što je postupak ekstrakcije postao ograničavajući korak za industrijski razvoj, inovacija je obavezna, kao i korištenje novih otapala, novih tehnika aktivacije ili nove tehnologije. Nekoliko novih tehnika koje se primjenjuju za ekstrakciju pomaže smanjiti broj faza, vrijeme ekstrakcije i time potrošnju energije. Primjer je uporaba pulsiranih električnih polja, aktiviranje mikrovalovima ili ultrazvukom.

Princip 4: *Proizvodnja nusprodukata umjesto otpada kako bi se obuhvatila bio- i agroindustrija prerade*

Zelenom ekstrakcijom proizvodi se niz ciljanih produkata iz određenog izvora, za razliku od tradicionalnog pristupa koji je dizajniran tako da se dobije samo jedan proizvod. Pored ekstrakcijskih proizvoda tijekom industrijskih procesa nastaju širok raspon drugih materijala kao što su nusproizvodi, ko-produkti ili otpad.

Princip 5 : *Smanjenje broja operacija i provođenje sigurnih, robusnih i kontroliranih procesa*

Ekstrakcija otapala prirodnih proizvoda nije ograničena na pojedinačnu operaciju; to je zapravo lanac procesa. Smanjenje broja koraka u procesnom lancu dovodi do smanjenja troškova i boljeg korištenja energije. Dokazalo se da je jednostupanjski proces idealan. Proces ekstrakcije pomoću superkritičnih tekućina ima minimalni broj pojedinačnih operacija. Nakon ekstrakcije, CO₂ se eliminira i reciklira, a izolirani ekstrakt nema tragove otapala. Ekstrakcija superkritičnim tekućinama oduvijek se smatra skupom tehnologijom od onih tradicionalnih. Međutim, ako se uzme u obzir cijeli lanac procesa, a ne sama pojedinačna operacija, vidimo da ova tehnologija

zahtijeva nekoliko individualnih operacija. Štoviše, to ne uključuje uporabu otrovnih otapala i predstavlja smanjenje energije.

Princip 6: *Usmjerenje k proizvodnji biorazgradivog i stabilnog ekstrakta bez kontaminanata*

Kako bi zadovoljio zahtjeve tržišta i propisa, ekstrakt mora zadovoljiti niz kriterija kvalitete; suprotno nekim popularnim zabudama, "prirodno" stanje ekstrakta ne jamči njegovu bezopasnost čovjeku i okolišu. Konkretno, ekstrakti moraju biti dobiveni od precizno utvrđenih sirovina, pregledani prema definiranim postupcima kako bi se zajamčila njihova prirodnost. Oni također moraju imati precizna fizikalno-kemijska svojstva i pravilno pohraniti. Zemljopisno podrijetlo i okolišni uvjeti pod kojima je dobivena sirovina (bez obzira jesu li korišteni neovlašteni pesticidi) također su parametri koji se uzimaju u obzir. I konačno, ekstrakt treba biti slobodan od svih zagađivača kao što su ostatci pesticida, teški metali, mikotoksini itd. U prehrambenom sektoru, eterična ulja se najčešće koriste kao aromati za hranu i podliježu propisima europskih direktiva (Chemat i sur., 2012).

3. ZELENA OTAPALA

Tradicionalno u procesima ekstrakcije koriste se klasična organska otapala. Budući da oni predstavljaju jednu od najvećih opasnosti zagađenja okoliša, istraživanja su usmjerena k razvijaju rješenja kojima bi se eliminirala i ograničila upotreba štetnih organskih otapala i zamijenila sa novim ekološki prihvatljivim otapalima (Kudlak i sur., 2015). Većina organskih otapala su hlapljivi spojevi (eng. Volatile Organic Compounds, VOC's), što im daje veliku prednost u industrijskim procesima. S druge strane, hlapljivost pridonosi i povećanju rizika od vatre ili eksplozija, a njihovim ispuštanjem u atmosferu dolazi do nastanka smoga, ozonskih rupa i globalnog zatopljenja. Nadalje, mnoga konvencionalna hlapljiva otapala su toksična za ljude, životinje i biljke (Samori, 2010).

U praksi pri ekstrakciji ulja i masti je najrasprostranjenije otapalo heksan koje zadovoljava sve uvjete osim onog o eksplozivnosti. Heksan kao i benzin i petroleter derivat je nafte. Eter je dobro otapalo za lipide, ali nije potpuno selektivno, jer otapa i neke druge komponente. On ima nisko vrelište (35°C) tak da je zapaljiv i koristi se za laboratorijske analize (npr. za pigmente). Klorirani ugljikovodici nisu zapaljiva, ali nisu stabilna (raspadaju se) i zato se izbacuju iz upotrebe. Kao otapalo može se koristiti i aceton, ali njegov nedostatak je to što se miješa sa vodom i zapaljiv je. Najčešće korišteno otapalo iz prirodnog izvora je etanol, koji se dobiva fermentacijom materijala bogatih šećerom kao što su šećerna repa i žitarice. Iako je zapaljiv i potencijalno eksplozivan, etanol se koristi u velikoj mjeri jer je lako dostupan, ima nisku cijenu i potpuno je biorazgradiv. Metilni esteri masnih kiselina biljnog ulja (soja, kakao i repice) također mogu zamijeniti petrokemijska otapala (Škevin, 2018).

Upravo zbog toga što su ta konvencionalna otapala toksična i zapaljiva, a njihova svojstva hlapivosti i topljivosti doprinijela su zagađenju zraka, vode i zemlje, sve se više pridaje važnost zelenim otapalima. Najviše potencijala u istraživanjima su pokazali voda, ionske tekućine i superkritični fluidi, a sve više se izvode i reakcije bez prisutnosti bilo kojeg otapala (eng. solvent-free). Idealno otapalo treba imati nisku hlapljivost, treba biti kemijski i fizički stabilno, treba postojati mogućnost njegove višekratne uporabe, sposobnost recikliranja te laganog i sigurnog rukovanja (Samori, 2010). Zamjena jednog otapala drugom ne znači nužno uklanjanje svih opasnosti i problema vezane uz provedbu procesa. Doista, promjena procesa općenito je povezana s novim rizicima. Stoga se u odabiru alternativa treba uzeti u obzir mjere opreza

otapalo kao i njihova fizikalno-kemijska svojstva, ekološke ili sanitarne kriterije i cijenu otapala (Yara Varon i sur., 2017).

3.1. Voda

Ekološki najprihvatljivijim otapalom smatra se voda, jer je ekonomski isplativa, nije zapaljiva i nije toksična. Osim toga, upotreba vode kao otapala ima ogromne prednosti kao zeleno otapalo za ekstrakciju jer je bezalkoholna te pružajući mogućnost čišćenja i prevencije onečišćenja. Međutim voda ne može zamijeniti puno otapala zbog niske topljivosti i stabilnosti mnogih organskih tvari u vodenom mediju. Voda ima vrlo jednostavnu kemijsku formulu: H_2O molekularne težine 18 i gustoće 997 kg/m^3 . Vrlo bitna je građa, odnosno struktura molekule vode, iz koje proizlaze i sva njena svojstva. Voda ima 4 približno tetraedarski orijentirana, sp^3 -hibridizirana elektronska para, dva u kovalentnoj vezi s atomima vodika, te dva kisikova nevezujuća para. Zbog velike razlike u koeficijentu elektronegativnosti vodika i kisika, molekula vode je izrazito dipolnog karaktera. Molekula vode je pozitivno nabijena na strani vodika, a negativno na strani kisika. Dipolni moment vode = $6,24 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ ili 1,87 D i najveći je od svih poznatih tvari te on uvjetuje sva njena fizikalna i kemijska svojstva. Budući da je voda je vrlo polarno otapalo, uglavnom koristi za ekstrakciju spojeva s visokom polarnosti, odnosno visoke topljivih u vodi, kao npr. proteini, šećeri i organske kiseline i anorganske tvari (Cvjetko Bubalo i sur., 2015).

Osim ekoloških prednosti korištenja vode umjesto organskih otapala, olakšana je i purifikacija proizvoda jer, nakon hlađenja, organski produkti nisu topljivi pri temperaturi okolne vode, što je ubrzava pokretanje i pojednostavljuje procesne korake (Chemat i sur., 2012). Pri povišenoj temperaturi i tlaku uz uvjete ekstrakcije mijenja se i dielektrična konstanta vode, koja utječe na polarnost vode kao otapala. Tako je dielektrična konstanta vode na $200 \text{ }^\circ\text{C}$ jednaka dielektričnoj konstanti metanola pri sobnim uvjetima. Povišenjem temperature voda postaje otapalo s manjom polarnosti. Ekstrakcija toplom vodom pod pritiskom jedna je od najzahtjevnijih modernih tehnika i metoda ekstrakcije zelenila. Značajna je zbog jednostavna manipulacija dielektrične konstante (ϵ_r) vode, koja se može mijenjati u širokom rasponu samo mijenjanjem temperature i tlaka (Chemat i sur., 2012). Kod temperature od $250 \text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku 50 bara voda se nalazi u subkritičnom stanju, a pri temperaturi $400 \text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku 5000 bara nalazi se u superkritičnom stanju. Područja primjene vode u subkritičnom stanju sve su brojnija u odnosu na vodu u superkritičnom stanju. Ekstremni uvjeti superkritične vode pogoduju procesima

oksidacije, hidrolize i razgradnje spojeva pa joj je primjena ograničena na vrlo stabilne komponente (Cvjetko Bubalo i sur., 2015).

Pod nekim uvjetima, moguće je koristiti aditive za vodu kako bi se pomoglo ekstrakciji prirodnog proizvoda. Drugi alternativni pristup oslobađanja eteričnog ulja je djelomična ili potpuna hidroliza staničnih stijenki pomoću enzima. Molekule surfaktanta omogućuju povećanje topljivosti više hidrofolbnih molekula u vodi, a i sol se može upotrijebiti za poboljšanje koncentracije određenih komponenti u esencijalnom ulju.

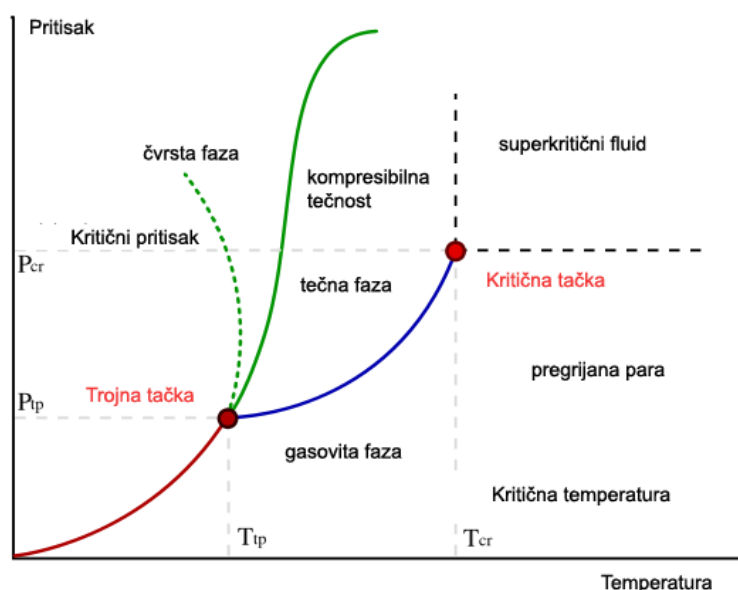
Aurore Filly i suradnici koristili su razne tehnike destilacije kao što su hidro-destilacija, destilacija parom, turbo-hidro-destilacija, sol-hidro-destilacija, enzimska-hidro destilacija, mikrovalna destilacija i mikrovalnu ekstrakciju bez otapala za ekstrakciju eteričnog ulja iz lavande i uspoređeni su dobivene rezultati. Rezultati su otkrili optimalnu tehniku ekstrakcije kao što je destilacija pare uz pomoć mikrovalova. Štoviše, ova tehnika nudi važne prednosti u odnosu na tradicionalnu vodenu destilaciju. Donosio je prinos od 5,4% u 30 minuta, u odnosu na 4,6% u 120 minuta za hidro destilaciju i potrošio je 0,298 kWh prema 3,445 kWh konvencionalnom metodom, dobiveno eterično ulje bilo je izvrsne kvalitete. Općenito tradicionalni način izoliranja hlapivih spojeva kao esencijalnih ulja iz cvjetova lavande je destilacija. Tijekom destilacije, mirisne biljke su izložene kipuću vodi ili pari. Destilacija se često vrši produženim zagrijavanjem nekoliko minuta pa i do par sati, što može prouzročiti degradaciju termo labilnih spojeva prisutnih u početnom biljnom materijalu i to može dovesti do razvoja nepoželjnih mirisa. Također ova konvencionalna metoda ima visoku potrošnju energije i vremena. Zbog povećanja cijena energije i poticanja smanjenja emisija CO₂ znanstvenici suočeni su s pronalaženjem inovativnih tehnologija koja može smanjiti potrošnju energije, postići smanjenje troškova i povećati kvalitetu (Filly i sur.2016).

3.2. Superkritični fluidi

Tijekom posljednjih godina velika se pažnja posvećuje ekstrakciji sa superkritičnim tekućinama radi njihove ekonomičnosti i ekološke prihvatljivosti. Superkritični fluidi imaju svojstva i plinova i tekućina, tj. na temperaturi i tlaku iznad svoje kritične točke mogu difundirati kroz otopinu kao plin i otapati materijale kao tekućina. Primjena ekstrakcije superkritičnim fluidima na prehrambene proizvode je relativno novog datuma. Prednost u odnosu na tradicionalna (organska) otapala, od kojih su poneka toksična, je upravo u netoksičnosti fluida, odnosu plinova koji se upotrebljavaju za ekstrakciju. Ekstrakcija superktilčnim fluidima može se primijeniti kako na krutine tako i na tekućine. U ovom procesu otapalo je plin u uvjetima temperature i tlaka pri kojima ne dolazi do kondenzacije odabranog plina u kapljevini. Naima, pojedini plinovi posjeduju sposobnost otapanja kada su komprimirani iznad kritične. U tim uvjetima plin ima gustoću približno kao kapljevine, iako nije u tekućem stanju, neovisno o tlaku. K tome topljivost topljivih tvari je vrlo velika, skoro kao u kapljevini. To znači da je primjenom superkritičnih fluida moguće uspješno provesti ekstrakciju tipa kruto-tekuće. Topljivost tvari koje se ekstrahiraju tim fluidima u velikoj je mjeri zavisna o primijenjenom tlaku. Topljivost raste sa gustoćom (pri konstantnoj temperaturi), a kako gustoća raste sa tlakom tako i topljivost raste s tlakom.

Najčešće upotrebljavani je superkritični ugljikov dioksid. Ekstrakcijom s superkritičnim CO₂ mogu se dobiti čisti parfemi, mirisi i aktivni sastojci bez tragova otapala. CO₂ je nezapaljivi prirodni plin proizveden spaljivanjem fosilnih goriva, alkoholnom fermentacijom i također se dobiva kroz ljudsko i životinjsko disanje. CO₂ je relativno jeftin, lako dostupan, netoksičan, neškodljiv za okolinu i dobrih svojstva otapanja većine sastojaka koji se koriste u proizvodnji hrane, uz razmjenu niski kritičnu temperaturu (31.3 °C pri kritičnom tlaku od 72.9 bara). Također superkritični CO₂ ima mali viskozitet, visoku stlačivost, ne gori, nije korozivan, lako se uklanja i reciklira, odličan medij za oksidaciju i redukciju, dobro otapa polarne tvari i potpuno se miješa sa CO, H₂ i O₂. Na komercijalnoj razini ponajčešće se ekstrakcija superkitičnim CO₂ primjenjuje za dekafeinizaciju kave, u pripremi ekstrakta hmelja za potrebe industrije pive, i sve više za dobivanje prirodnih tvari arome (eterična ulja i arome voća) i boje, ekstrakta mirodije, te različitih aktivnih tvari za industrije farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda. Koristi se za slabo polarne spojeve male molekulske mase kao što su karotenoidi, trigliceridi, masne kiseline itd.

Sve značajnije mjesto ovoj proces zauzima u tehnologiji ulja, uključujući dobivanje lecitina, te za uklanjanje kolesterola iz maslaca i drugih životinjskih masti (Lovrić, 2003). Tehnika ekstrakcije sa superkritičnim CO₂ koristi komprimirani plin pod tlakom 300 bara pri umjerenoj temperaturi (30-40 ° C), kako bi se zamijenila organska otapala kao što je heksan Glavni nedostaci su visoka početna ulaganja i teškoće tijekom kontinuirane ekstrakcije, veliki je utrošak energije za komprimiranja CO₂ i oprema mora izdržati pritiske do nekoliko stotina atmosfera (Chemat i sur., 2012).



Slika 2. Fazni dijagram za superkritične fluide (Anonymous 2, 2006)

Osim CO₂ za ekstrakciju prirodnih tvari superkritičnim fluidima korišteni su i dušični oksid, etan, propan, butan i neki halogeni ugljikovodici. Postrojenje za ekstrakciju s jednim ekstraktom radi sa ili bez recikliranja superkritičnog fluida. Ukoliko je primijenjeno recikliranje, u procesu se vrši sniženje tlaka radi izdvajanja otopljene tvari iz otopine zbog gubitka topljivosti u fluidu, nakon čega se fluid pri nižem tlaku komprimira ponovno na superkritične uvjete, te reciklira tj. vraća u proces. Alternativno moguće je i sniženje temperature, te naknadnim zagrijavanjem fluida bez rekompresije, ostvariti isti učinak odvajanja ekstrahirane tvari i recikliranja otapala (Lovrić, 2003).

3.3. Ionske kapljevine

Ionske kapljevine su organske soli koje su sastavljene od kationa koji mogu biti različito supstituirane organske molekule koje sadrže pozitivno nabijen dušikov, sumporov ili fosforov atom iz anorganskog ili organskog aniona (npr. tetrafluorborat, heksafluorofosfat, nitrat, sulfat). Pri sobnoj temperaturi su u tekućem stanju, a točka tališta im je ispod 100 °C. Zbog pozitivnih svojstva kao što su neznatna hlapljivost, te velika toplinska, kemijska i elektrokemijska stabilnost, ionske kapljevine se posljednja dva desetljeća intenzivno proučavaju kao zelena zamjena za tradicionalna i škodljiva organska otapala. Neka glavna fizikalno-kemijska svojstva ionskih tekućina su: velika sposobnost otapanja različitih organskih, anorganskih i organometalnih materijala; ne miješaju se s alkanima i drugim nepolarnim otapalima pa se mogu rabiti kao dvofazni sustavi; imaju visoku točku tališta; u tekućem su stanju u inertnoj atmosferi pri temperaturnom rasponu od 200 do 300 °C; imaju širok raspon elektrokemijske stabilnosti, dobru elektrokemijsku provodljivost kao i visoku ionsku pokretljivost; izrazito su polarne, minimalno toksične, biorazgradive i mogu se lako reciklirati. Pri standardnim uvjetima je nizak tlak pare u usporedbi s klasičnim organskim otapalima s visokim tlakom pare. Zbog toga ionske kapljevine ne isparavaju što ih čini pogodnim otapalima za reakcije koje se izvode u vakuumu ili pri visokim temperaturama. Ionske kapljevine imaju veliku sposobnost stvaranja di- i polifaznih sustava, što olakšava njihovu izolaciju iz reakcijskog sustava. Isto tako, imaju dobru sposobnost otapanja organskih i anorganskih otapala. Glavni faktor koji utječe na topivost i miješanje je vrsta vezanog aniona ionske kapljevine. Također, imaju svojstva kiselina i lužina, odnosno mogu biti proton donori i proton akceptori, ovisno o vezanom kationu ili anionu. Ionske kapljevine su puno stabilnije i manje sklone otapanju kod visokih temperatura u usporedbi s klasičnim organskim otapalima. Stabilnost ovisi o vezanom kationu ili anionu (Kudlak i sur., 2015).

Kombinacijama različitih kationa i aniona moguće je sintetizirati ionske tekućine s različitim kemijskim i fizikalnim svojstvima. Upravo zato se ionske tekućine opisuju kao dizajnirana otapala jer se njihova svojstva mogu prilagoditi tako da odgovaraju zahtjevima nekog procesa. Moguće je sintetizirati čak 10^{18} ionskih tekućina s različitim kemijskim i fizikalnim svojstvima kao što su talište, gustoća, topljivost, hidrofobnost, kiselost, viskoznost i indeks loma. Prvotna očekivanja od ionskih kapljevina bila su velika, i u tehnološkom smislu su opravdana, no neki

parametri kao što su: slaba biokompatibilnost, problem razgradnje i odlaganja ionskih kapljevina nakon provođenja procesa, njihova toksičnost te cijena sinteze otapala (koja je 5 - 20 puta veća od sinteze organskih otapala) ne uklapaju se u načela zelene kemije. Navedeni nedostaci u načelu se odnose na imidazolijske i piridinijeve ionske kapljevine te je razvoj alternativnih otapala posljednjih godina usmjeren ka prirodnim ionskim kapljinama i eutektičkim otapalima koja su pokazala najveći potencijal u području zelene kemije (Kudlak i sur., 2015).

Danas postoje tri generacija ionskih tekućina. Prvu generaciju čine halogenaluminatne ionske tekućine, a njihovi nedostaci su: higroskopnost, velika reaktivnost s organskim spojevima zbog čega je ograničena njihova primjena. U drugu generaciju ubrajaju se najpopularnije i najviše istražene ionske tekućine sastavljene od 1,3-dialkilimidazolijskog prstena kao kationa i aniona poput tetrafluorborata, heksafluorofosfata, trifluormetansulfonata. Anioni koji ne sadrže halogenide čine treću generaciju ionskih tekućina. Ionske tekućine 2. i 3. generacije stabilne su u vodi i na zraku.

Priprava ionskih tekućina može se podijeliti u dva dijela:

1. stvaranje željenih kationa koji se mogu dobiti reakcijama kvaternizacije tercijarnih amina i
2. izmjena aniona reakcijama neutralizacije ili reakcijama metateze

Ionske kapljevine se predstavljaju kao zeleno otapalo, ali ova klasifikacija ovisi o ionima odabranim za stvaranje zadane ionske kapljevine. Detaljna procjena regeneracije tih kapljevina je potrebna kako bi se potvrdila njihova prikladnost s zelenog gledišta. Primjena ionskih kapljevina pokazala je uspješna u ekstrakciji alkaloida, terpenoida, flavonoida, prirodnih boja i lipida (Passos i sur., 2014).

Kao glavni problem uporabe ionskih kapljevina u organskim sintezama navodi se teška izolacija produkta do koje dolazi zbog njihove nehlapljivosti. Stoga se provode ekstrakcije u dvofaznim sustavima u kojima se općenito rabe otapala kao što su dietil-eter ili neki alkani (Bogdanov, 2014).

Mnogi problemi ionskih kapljevina mogu nadvladati dodavanjem vode koja smanjuje viskoznost i omogućava proces ekstrakcije pri niskim temperaturama. Osim niže potrošnje energije, postoji i smanjenje ukupnih troškova otapala. Prisutnost vode kao glavnog sastojka otopine za ekstrakciju može također spriječiti neke probleme s toplinskom degradacijom nekih spojeva s

dodanom vrijednošću. Dakle, kad god je to moguće, vodene otopine ionski kapljevina trebaju biti preferirani izbor, ali važno napomenuti da neke ionske kapljevine sa fluoriranim grupama nisu stabilni u vodi. U prisutnosti vode može doći do hidrolize i formiraju fluorovodičnu kiselinu. Ova reakcija dovodi do štetnih učinaka bilo u degradaciji ciljne biomolekule ili u nepovratnom gubitku kapljevine (Passos i sur., 2014).

3.4. Eutektička otapala

Kako bi se riješio problem visoke cijene i toksičnosti ionskih otapala došlo je do razvoja nove četvrte generacije otapala pod nazivom duboke eutektičke smjese (engl. Deep eutectic solvents, DES). DES-ovi se nazivaju otapalima 21. stoljeća. Pojam eutektik označava smjesu od dviju komponenti koja pri točno određenom omjeru ima niže talište u odnosu na talište svake od tih komponenti zasebno zbog novonastale vodikove veze. Općenito, DES-ovi koji se sastoje od kvaternih amonijevih soli imaju najniže talište, i to u rasponu od 23 do 25 °C. Delokalizacija naboja koja se javlja miješanjem donora i akceptora vodika dovodi do sniženja tališta, odnosno svojstva eutektičnosti. Kombiniranjem različitih akceptora i donora vodikovih veza, kreiraju se eutektička otapala točno željenih kemijskih i fizikalnih svojstava. Moguće je postići točno željenu Lewisovu ili Bronstedovu kiselost, polarnost, viskoznost i točku ledišta (Cvjetko Bubalo, 2016). Na primjer, kada se ChCl i urea miješaju zajedno u molarnoj otopini od 1: 2, točka smrzavanja eutektike je 12 °C, što je znatno niže od vrijednosti ChCl i ureje (tališta ChCl i uree su 302 i 133 °C). Općenito, DES-ovi s prijelaznom točkom nižom od 50 °C su atraktivniji jer se mogu koristiti kao jeftina i sigurna otapala u mnogim područjima (Zhang, 2012). Snižavanje temperature tališta ovisi o simetriji prisutnog kationa i o kemijskoj prirodi funkcionalnog bočnog lanca. Uglavnom su to smjese nabijenog akceptora vodika (najčešće kvaterne amonijeve soli) i donora vodika (npr. amini, šećeri, alkoholi, karboksilne kiseline) koji se međusobno vežu vodikovim vezama.

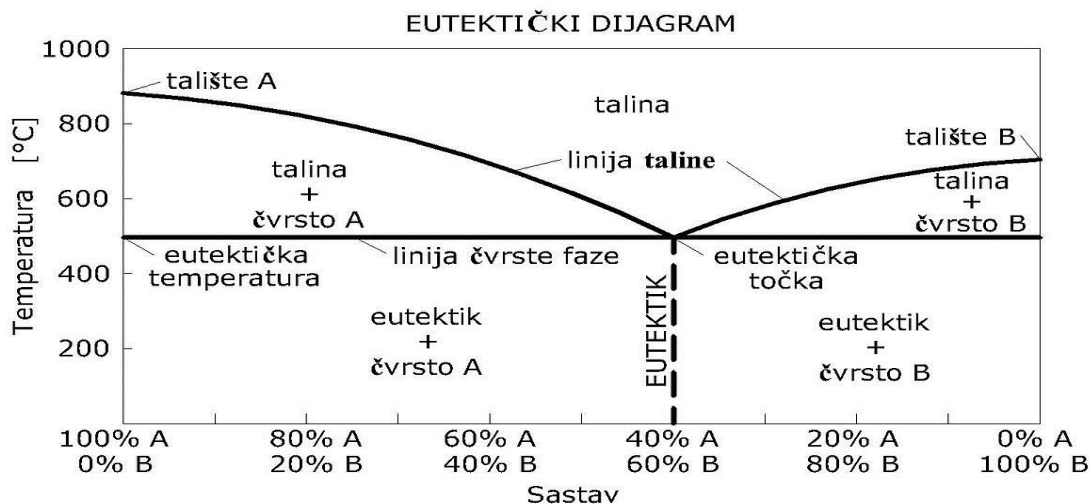
Za pripravu DES-a najčešće se kao donor vodika koristi kolin klorid (Ch), jeftina, biorazgradiva i netoksična kvaterna amonijeva sol, koju je odobrila Europska agencija za sigurnost hrane (engl. European Food Safety Authority, EFSA) kao dodatak. Iako je kolin klorid najčešća amonijeva sol koja se koristi u sintezi eutektičkih otapala, zbog svoje jeftine cijene i biorazgradivosti, i mnogi drugi halidi pogodni su za njihovo dobivanje. Iako su navedeni spojevi ionske prirode, eutektička otapala ipak se ne mogu u potpunosti smatrati ionskim spojevima jer se mogu

pripremiti i iz neionskih spojeva. Pripravljena otapala često su biorazgradiva, stabilnija, nisu hlapljiva, manje su toksična prema okolišu i ljudima te je njihova izravna upotreba u proizvodnji moguća bez dodatnog pročišćavanja. Pod pojmom stabilnosti smatra se mogućnost pripremljenih istih da ostanu u tekućoj fazi dulje vrijeme, tj. da ne dolazi do pojave kristalnog taloga. U slučaju organskih kiselina, za razliku od jabučne i limunske, jantarna kiselina neće tvoriti tekućinu sa kolinijevim solima. Prisutnost dodatnih hidroksilnih i karboksilnih skupina u jabučnoj i limunskoj kiselini omogućava nastajanje više vodikovih veza sa kolin kloridom, čime se omogućava formiranje stabilnog otapala. Uz kemijsku strukturu, na stabilnost vodikovih veza veliki utjecaj ima i prostorni raspored skupina unutar molekula (Cvjetko Bubalo, 2016).

Tablica 2. Vrste eutektički otapala (Kudlak i sur., 2015)

Tip eutektičkog otapala	Sastav
Tip I	Metalna sol + organska sol
Tip II	Hidrat metalne soli + organska sol
Tip III	Organska sol + donor vodikove veze
Tip IV	Metalna sol + donor vodikove veze

Većina eutektičkih otapala ima veću gustoću od vode. Osim o temperaturi, gustoća je fizikalna veličina koja ovisi i o sadržaju vode, te opada ukoliko se sadržaj vode povećava. Molarni odnos organske soli i donora vodikovih veza također ima utjecaj na gustoću eutektičkog otapala. A viskoznost eutektičkih otapala relativno je visoka. Zabilježene visoke vrijednosti viskoznosti eutektičkih otapala posljedica su prisutnosti velikog broja vodikovih veza među komponentama otapala, koje utječu na smanjenje slobodnog prostora između tih komponenata. Nadalje, uz prisutnu vodikovu vezu javljaju se i međumolekularne van der Waalove sile koje također uvjetuju visoku viskoznost (Tarnai, 2017).



Slika 3. Fazni dijagram za zamišljenu smjesu dviju komponenata (Anonymous 3, 2012)

3.4.1. Priprema eutektičkih otapala

Za razliku od ostalih generacija ionskih kapljevin, priprava eutektičkih otapala je jednostavnija i ekonomičnija te se mogu pripremiti na više načina: iz koncentrirane vodene otopine koja sadrži svaku komponentu, iz otopine jedne komponente u kojoj je druga disocirana ili iz krute mješavine dviju komponenti koje se zagrijevaju do unaprijed određene vrijednosti temperature. Kod pripreme ovih otapala ne dolazi do kemijske reakcije već se komponente povezuju vodikovim vezama tvoreći eutektičko otapalo. Sa stajališta zelene kemije važno je spomenuti da svi atomi supstrata se ugrađuju u produkt pri čemu se ne stvara otpad.

Najčešće se pripravljaju postupkom blagog zagrijavanja gdje se točno određena masa komponenata izvaže te se s ili bez dodatka vode zagrijava uz miješanje na temperaturi do 100 °C, 30 do 240 minuta dok se ne formira bistra tekućina. Molarni omjer komponenata i temperatura taljenja ovisi o kemijskoj prirodi komponenata eutektičkog otapala. Vrijeme potrebno za dobivanje tekućeg otapala iz krutih i tekućih komponenata također varira te se ono mijenja s obzirom na tip komponenata i udio vode unutar otapala. Otapala istog kemijskog

profila mogu se dobiti vakuum upravljanjem ili liofilizacijom. Također, jedan od novijih načina pripreme uključuje primjenu ultrazvuka ili mikrovalnog zračenja. Iako se u ovim postupcima rabe različiti mehanizmi prijenosa energije, ovi postupci omogućuju kraće vrijeme pripreme uz smanjenje energetske troškova.

U radu Cvjetka Bubala je prikazano da se priprava eutektičkog otapala kolin-klorid:glukoza, u molarnom omjeru 1:1 s 10 % vode (w/w) u ultrazvučno – mikrovalnom reaktoru uz istovremenu upotrebu ultrazvuka i mikrovalova može značajno ubrzati (više od 7x) te se preporuča kao alternativna metoda pripreme ovih otapala. Taj reaktor omogućuje tri načina rada: vođenje postupka pod djelovanjem ultrazvuka, mikrovalnog zračenja odnosno istovremenom primjenom istih. Moguće ga je koristiti za istraživanje metoda i mehanizama kemijskih reakcija, sinteza, pripreme materijala, predobrade uzoraka i drugo. Reakcije u ovom uređaju odvijaju se u uvjetima niske temperature i normalnog tlaka što ne zahtjeva posebno posuđe za njihovo odvijanje. Karakteristike uređaja uključuju podesiv raspon energije mikrovalova, te mogućnost podešavanja temperature (Cvjetko Bubalo i sur.,2016).

3.4.2. Prirodna eutektička otapala

Ukoliko se za DES koriste ishodišne sirovine prirodnog porijekla, takvi se DES-ovi nazivaju prirodnim eutektičkim otapalima (engl. Natural Deep Eutectic Solvents, NADES). Komponente od kojih se sastoje NADES-ovi su primarni metaboliti, kao što su organske kiseline, aminokiseline i šećeri. Zbog postojanja širokog spektra spojeva koji mogu tvoriti prirodna eutektička otapala, postoji i mogućnost dizajniranja njihovih fizikalno-kemijskih svojstava za različite procese kao npr. otapalo ili zamjenski medij u području sinteze, ekstrakcije, biokemije, elektrokemije, kemijske i enzimske katalize, proizvodnji biodizela itd.

Polarnost NADES-ova pokriva velik raspon, te se mogu koristiti za ekstrakciju velikog broja spojeva. NADES-ovi koji kao komponente sadrže organske kiseline su najpolarniji, dok su NADES-ovi sa sastavom aminokiselina manje polarni. Najmanju polarnost imaju NADES-ovi koji sadrže šećere i polialkohole (Dai i sur., 2013). Cvjetko Bubalo i sur. proveli su istraživanje u kojem je za ekstrakciju antocijana korišteno pet različitih NADES-ova (kolin-klorid:glicerol (ChGly), kolin-klorid:oksalna kiselina (ChOa), kolin-klorid:sorboza (ChSor), kolin-klorid:malična kiselina (ChMa), kolin-klorid:prolin:malična kiselina (ChProMa). Najveća količina ekstrahiranih

antocijana postignuta je kako slijedi: ChOa>ChMa>ChMaPro>ChGly>ChSor, tj. najboljim otapalima pokazala su se NADES-ovi ChOa i ChMa, koji u sastavu imaju organske kiseline (Cvjetko Bubalo i sur., 2016).

Moguća je i primjena prirodnih eutektičnih otapala u farmaceutskoj industriji za ekstrakciju prirodnih produkata. Budući da se u njima mogu otapati i polarni i nepolarni metaboliti, može se da će se koristiti za ekstrakciju raznih prirodnih spojeva, a ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima svakog pojedinog eutektičnog otapala. Primjerice, optimiranjem svih procesnih parametara (viskoznost, polarnost, temperatura), dobiveni su visoki ekstrakcijski prinosi fenolnih spojeva korištenjem eutektičnih otapala u usporedbi s uobičajenim otapalima poput vode ili etanola. Osim toga, kombiniranje eutektičnih otapala s bioaktivnim molekulama poput ibuprofena ili mentola s biorazgradivim prirodnim polimerima i superkritičnim ugljikovim dioksidom, mogla bi biti učinkovita alternativa za različite biomedicinske primjene jer poboljšava otpuštanje lijekova (Cvjetko Bubalo i sur., 2016). NADES mogu djelovati kao otapala enkapsulirana u liposome za lijekove koji nisu topljivi u vodi (npr. Paclitaxel) ili za spojeve koji su nestabilni u vodenom mediju i kao medij za kemijske i biokemijske reakcije. NADES mogu igrati ulogu u svim vrstama staničnih procesa, objašnjavajući mehanizme i fenomene koji su inače teško razumljivi, kao što je biosinteza malih molekula i makromolekula koje nisu topljive u vodi. Zelena kemija temeljena na NADES-u vjerojatno je vrlo rano evoluirala u povijesti živih organizama i može odražavati temeljnu komponentu kemije života na zemlji, čak i dopuštajući živim stanicama da prežive ekstremne uvjete okoline kao što su suša, stres soli i visoke i niske temperature (Choi i sur., 2011).

3.5. Glicerol

Glicerol se obično proizvodi kao nusprodukt transesterifikacije triglicerida u proizvodnji prirodnih derivata masnih kiselina. Ovi derivati se koriste u mnogim područjima od farmaceutskih i prehrambenih industrija do alternativnih goriva, npr. biodizela, a time i proizvodnja glicerola podiže svoju cijenu. Osim toga, glicerol također obećava fizikalna i kemijska svojstva. Ima vrlo visoku točku vrenja i zanemariv pritisak pare; kompatibilan je s većinom organskih i anorganskih spojeva i ne zahtijeva posebno rukovanje ili pohranu. Glicerol, kao i druga polarna organska otapala, omogućuje otapanje anorganskih soli, kiselina i baza, kao i enzima i kompleksa prijelaznog metala, ali također otapa organske spojeve koji se slabo mogu miješati u

vodi i je neopasna. Različita hidrofobna otapala kao što su eteri i ugljikovodici koji se ne mogu miješati u glicerolu omogućuju uklanjanje proizvoda jednostavnom ekstrakcijom. Glicerol, koji je neotrovna, biorazgradiva i reciklirana tekućina proizvedena iz obnovljivih izvora, pokazuje slična svojstva kao ionska tekućina i ima veliki potencijal da služi kao zeleno otapalo za organske sinteze. Jedinstvena fizikalno-kemijska narav glicerola omogućuje jednostavno izdvajanje proizvoda ekstrakcijom ili destilacijom zajedno s recikliranjem katalizatora (Wolfson, 2006).

Činjenica da je glicerol slabo zapaljiv znači da se čak ne može koristiti kao gorivo, a mnogi smatraju otpadnim proizvodom. Jedan od ograničavajućih čimbenika je njegova visoka viskoznost i visoka točka vrenja što otežava odvajanje vrsta filtriranjem ili destilacijom. Abbott i suradnicu u svom su rad pokazali da dodavanjem CHCl_3 u glicerol pridonosi značajnom smanjenju viskoznosti. To je zbog interakcija intermolekularnih vodikovih veza u glicerolu koje su razbijene uz dodavanje CHCl_3 , što rezultira manje urednim sustavom. To također podupire podatke o gustoći koji se smanjuju kad se dodaju CHCl_3 (Abbott i sur., 2011).

3.6. Terpeni

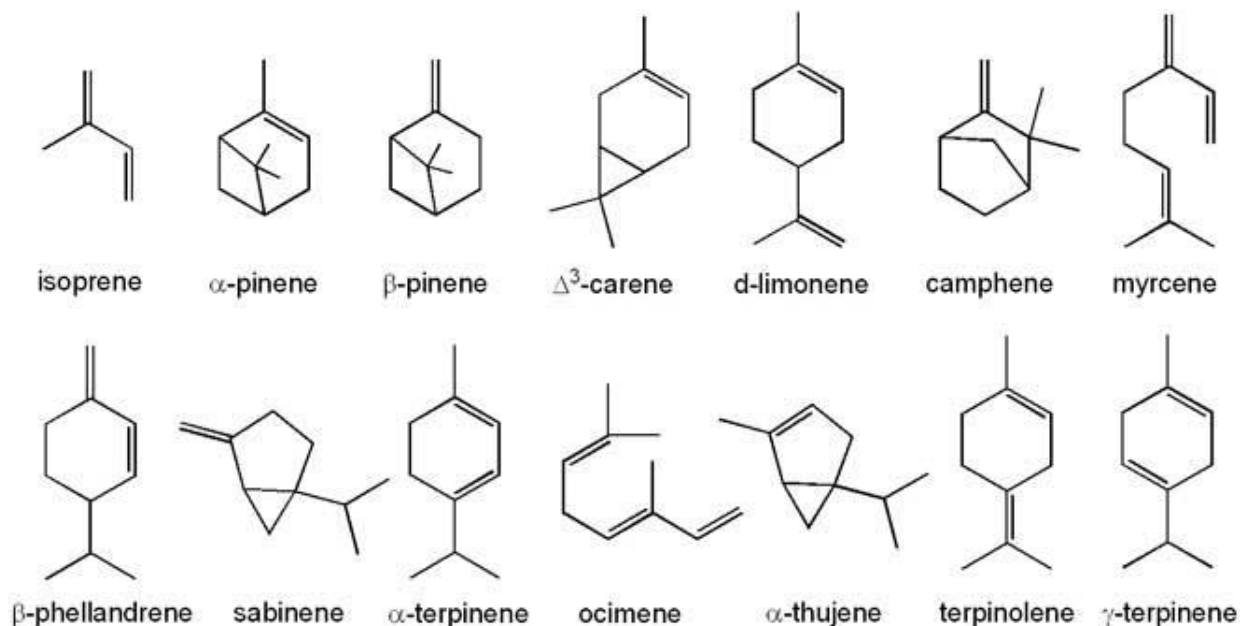
Terpeni su velika grupa prirodnih spojeva opće formule $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$. Oni se dobivaju od aromatičnih biljaka i začina kroz postupak destilacije pare, praćen postupkom deterpenizacije. Poznato je oko 30000 terpena, a osnovnu strukturu terpena izgrađuje 2-metilbutanska jedinica koja se često naziva izoprenska jedinica (C_5). Terpeni se često nazivaju i izoprenoidi. U prirodi, terpeni su uglavnom ugljikovodici, alkoholi i njihovi glikozidi, eteri, aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline i esteri.

Terpeni bi mogli biti uspješna zamjena za otapala nafte, kao što su diklorometan, toluen ili heksan, za ekstrakciju prirodnih proizvoda. U usporedbi s n-heksanom kao otapalom terpeni imaju slične molekulske mase i strukture za supstituciju n-heksana. Parametri topljivosti otapala proučavani su pomoću Hansenovih parametara topljivosti (HSPs). HSPs su razvili Charles M. Hansen i pružaju način opisivanja otapala prema prisutnošću nepolarnih, polarnih i vodikovih veza.. Ukupno ponašanje otapala karakterizirano je s tri pojma: energija iz disperzijskih veza između molekula; energija iz dipolarne intermolekularne sile između molekula; i energija iz vodikovih veza između molekula. N-heksan i terpeni imaju slične vrijednosti triju tih pojmova, te s ove točke gledišta, terpeni su jednako učinkoviti kao heksani za otapanje ulja. Međutim, s obzirom na njihove dielektrične konstante, terpeni su manje polarni i imaju veće disocijacijsku

snage od n-heksana. Također, terpeni imaju veću temperaturu vrelišta od n-heksana, pa su manje zapaljivi i opasni.

Nedostatak korištenja terpena je njihova visoka viskoznost i gustoća, kao i veća potrošnja energije što se odnosi na oporavak otapala isparavanjem zbog njihovog višeg vrelišta (155 ° C i 176 ° C) i više entalpije isparavanja (37-39 kJ / mol) u usporedbi s n-heksanom ($T_v = 69^\circ \text{C}$, $\Delta H = 29,74 \text{ kJ / mol}$).

Najčešće korišteni terpeni kao otapala vjerojatno su d-limonen koji predstavlja glavni nusproizvod industrije agruma. Drugi monoterpen koji je zanimljiv kao alternativno otapalo je pinen. On predstavlja glavni sastojak kod većine četinjača i komponenta ulja dobivenih od lišća, kore i drveta široke raznolikosti biljaka poput ružmarina, peršina, bosiljka, jabuka i ruža. Terpentina je nusproizvod drvne i papirne industrije; godišnja proizvodnja u svijetu iznosila je više od 130-150.000 T / god, što ga čini obilnim proizvodom. Terpentin je smolna izlučevina crnogoričnih drveća (Boutekedjiret i sur., 2014). Para-cimena je aromatski ugljikovodik koji se široko rasprostranjen u uljnim listovima. To je važan proizvod i dragocjeni intermedijar u kemijskoj industriji. Među ostalima, koristi se kao otapalo za boje i lakovi, kao medij za prijenos topline, kao aditiv u mirisima i parfemima, i kao maskiranje mirisa za industrijske proizvode (Tanzi i sur., 2012).



Slika 4. Kemijske strukture nekih terpena (Anonymous 4, 2018)

Tanzi i suradnici opisali su zelenu i originalnu alternativnu proceduru za vađenje ulja iz mikroalgi. Ekstrakcije su provedene korištenjem terpena dobivenih iz obnovljive sirovine kao alternativna otapala umjesto opasnih naftnih otapala. Metoda rada sastojala se od dva koraka uz korištenje Soxhlet ekstrakcije nakon čega je slijedilo uklanjanje otapala iz medija upotrebom destilacije Clevenger. Ekstrakcija ulja iz mikroalgija je mnogo teži problem od izvlačenja ulja iz uljarica. Mikroalgi su jednostanični organizmi s ekstremno teškim staničnim stjenkama koje mogu biti teško poremetiti. Najčešće su tehnike za ekstrakciju lipida iz mikroalgama uporaba kloroforma, metanola ili heksana kao otapalu ili Soxhlet ekstrakcija. Ti zapaljivi i toksični organska otapala uzrokuju štetne učinke na zdravlje i okoliš, tako da su u tom radu d-limonene, α -pinene i para-cimena korišteni kako bi se zamijenio ta nepoželjna otapala te su se dokazala kao zelena, čista i učinkovita otapala. Nakon ekstrakcije viđena je na mikroskopu jača degradacija membrana stanice mikroalgi za ekstrakciju s terpenom, neko s heksanom što je pokazuje da su terpeni učinkovitija otapala (Tanzi i sur., 2012).

3.7 Biljna ulja

Na temelju načela Zelene kemije i zelenog inženjerstva, biljna ulja mogu postati idealno alternativno otapalo za ekstrakciju spojeva za pročišćavanje, obogaćivanje ili čak sanaciju onečišćenja. Prirodna ulja iz biljnih izvora dobro su poznata zbog njihovih prehrambenih i funkcionalnih svojstava protiv nekih bolesti i mikroorganizama. Aromatske biljke su od davnina korištene u mnogim područjima, od prehrambenog do kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda zbog njihovog sadržaja eteričnih ulja i drugih bioaktivnih supstanci. U novije doba postoji sve veći interes za obogaćivanje biljnih ulja s biljem ili začinima kao izvorom prirodnih antioksidansa. Eterična ulja su kompleksne smjese kemijskih različitih kemijskih spojeva, izolirane iz aromatičnih biljnih vrsta. Pohranjena su u morfološki diferencijalnim spremnicima, koji su lako prepoznatljivi i čija je anatomska građa svojstvena cijelom rodu ili porodici. Eterična ulja su smjese velikog broja kemijskih spojeva, sastoje se od 20 do 200 različitih spojeva. Ljekovita djelovanja eteričnih ulja su antibakterijska, antivirusna, antifungalna, antiparazitska, protuupalna, analgetsko i sedativno. Eterična ulja imaju karakterističan miris, topivi su u lipofilnim otapalima, slabo su topiva u vodi i uglavnom su lakša od vode (specifična težina je od 0,84 do 0,88). Točka vrelišta eteričnih ulja je od 150°C do 300°C i optički su aktivna. Sadrže lako hlapljive aromatične spojeve karakteristične za svaku začinsku biljku.

Većina laboratorijskih istraživanja dokazala je dobru otapajuću snagu biljna ulja, kao i bolju organoleptičku kvalitetu i oksidativnu stabilnost. Biljno ulje je izvanredno dobro otapalo za široku paletu spojeva aroma hrane. Selektivnost biljna ulja ovise o njihovim tipovima i sastavu. Oni se koriste kao otapala koji pripadaju biorazgradnoj klasi otapala, koja pružanju pozitivan utjecaja na okoliš i zdravlje (nema emisije hlapivih organski spojevi, biorazgradivi su i netoksični). Biljna ulja su nepolarni lipofilni sustavi čija se sastav značajno razlikuje ovisno o njihovom porijeklu, kvaliteti i metodama iz kojih oni su dobiveni. Paradoksalno polarni ili hidrofilni antioksidanti s visokim HLB vrijednostima topljiviji su u nepolarnim medijima kao što su biljna ulja dok nepolarni ili lipofilni antioksidanti s niskim HLB vrijednostima imaju tendenciju da budu topljiviji u polarnim medijima kao što su emulzije ulje-voda (Yara Varon i sur., 2017).

Ekstrakcija karotenoida obično se postiže organskim otapalima koji stvaraju velike prinose ekstrakcije. Međutim, kao što je već rečeno ta su otapala štetna. U tom je kontekstu Chermat i suradnici uspješno su proveli upotrebu biljnih ulja za ekstrakciju karotenoida, te soje i maslinovog ulja kao suotapala, što je rezultiralo od dva do četiri puta većim prinosom. Dobivanje karotenoida također je provedeno korištenjem ulja suncokreta kao sredstvo za ekstrakciju potpomognutu ultrazvukom. Taj je postupak uspoređen s uobičajenom ekstrakcijom koristeći heksan kao otapalo. Istraživanja su pokazala da ultrazvučna ekstrakcija koja koristi suncokretovo ulje kao otapalo daje karotenski prinos od 334,75 mg / L, u samo 20 minuta, dok korištenje heksan kao otapalo daje malo manji prinos (321,35 mg / L) u 60 min. Biljna ulja su tako pokazala su svoju učinkovitost u zadržavanju visoke koncentracije karotenoida pod optimalnim uvjetima bez ikakvog gubitka ili razgradnje karotenoida, ili promjena u profilu masnih kiselina ulja (Chemat u sur., 2014). Tako biljna ulja mogu biti jedno od rješenja koja dolaze iz prošlosti i djeluju kao budućnost čovječanstva kao ekološka i ekonomska alternativa nafte i opasnih otapala.

4. NE-TOPLINSKE EKSTRAKCIJE

U posljednje vrijeme mnoga su istraživanja prehrambenih industrija usmjerena na razvoj novih, blažih, ne-toplinskih tehnika obrade hrane kao što su ne-toplinske plazme, pulsirajuće električno polje, visoki hidrostatski tlak te ultrazvuk visokog intenziteta. Sačuvani i unaprijeđeni, aroma, okus, miris, vizualni izgled, boja, teksturalna i nutritivna svojstva samo su neke značajke na taj način obrađene hrane. Zajedničko je svim ovim tehnikama da se obrada materijala odvija na sobnoj temperaturi, odnosno da dolazi do neznatnog povišenja temperature kao posljedice obrade te da sam proces traje kratko i to od jedne do deset minuta. Nove ne-toplinske tehnike omogućavaju provedbu ekstrakcije bioaktivnih tvari bez primjene organskih otapala pri čemu se kao otapalo može koristiti voda ili neka druga već spomenuta zelena otapala.

4.1. Ekstrakcija potpomognuta ultrazvukom

Paralelno s razvojem ultrazvuka niskog intenziteta koji se koristi kao analitička metoda razvio se i veliki interes za upotrebu ultrazvuka visokog intenziteta pri obradi hrane pri čemu se najčešće koriste frekvencije ultrazvuka od 16 do 100 kHz. Pri nižim frekvencijama energija ultrazvuka u tekućim sustavima izaziva kavitacije koje mogu dovesti do značajnih fizikalnih i kemijskih promjena u sustavu. Zvučno područje čini infrazvuk (0 – 16 Hz), zvuk (16 Hz – 20 kHz) i ultrazvuk (više od 20 kHz), a za titranje frekvencija viših od 10^{10} Hz koristi se naziv hiperzvuk.

Općenito, ultrazvuk ima dvije glavne primjene u prehrambenoj industriji: pri niskim intenzitetima (niže od 1 W/cm^2) i visokim frekvencijama se koristi kao analitička metoda, te pri visokim intenzitetima (više od 1 W/cm^2) i niskim frekvencijama može se koristiti pri različitim procesima u obradi hrane. Ultrazvučni valovi slični su zvučnim valovima u čujnom području, ali imaju frekvencije više od 16 kHz pa ih ljudsko uho ne može čuti. Tijekom obrade materijala ultrazvukom visokog intenziteta, kada zvučni val dođe do tekuće sredine, nastaju longitudinalni valovi pri čemu dolazi do naizmjeničnih ciklusa sažimanja i ekspanzije. Ovo naizmjenično izmjenjivanje tlaka izaziva kavitacije pri čemu se formiraju mjehurići plina u materijalu. Ovi mjehurići imaju veću površinu tijekom ekspanzijskog ciklusa što povećava difuziju plina uzrokujući ekspanziju mjehurića. Kada energija ultrazvuka nije dovoljna da bi se zadržala plinska faza, u mjehuriću dolazi do brze kondenzacije. Ove kondenzirane molekule sudaraju se velikom brzinom pri čemu nastaju šok valovi. Ovi šok valovi uzrokuju vrlo visoke temperature (do 5500 K) i tlakove (do 100 MPa). Sposobnost ultrazvuka da izazove kavitacije ovisi o

karakteristikama ultrazvuka (frekvenciji, intenzitetu), svojstvima proizvoda (viskoznosti, gustoći i površinskoj napetosti) i okolnim uvjetima (temperaturi, tlaku i vlažnosti).

Ekstrakcija potpomognuta ultrazvukom može se izvesti pomoću ultrazvučne kupelji ili ultrazvučne sonde. Ultrazvučna kupelj je najčešće poznat tip ultrazvučnog uređaja koji se obično sastoji od spremnika od nehrđajućeg čelika s jednim ili više ultrazvučnih pretvornika. Ultrazvučne kupke obično rade na frekvenciji od oko 40 kHz i moguća je kontrola temperature. Oni su lako dostupni, dostupni i veliki broj uzoraka može se istodobno liječiti. Međutim, u usporedbi s sustavima sonde, slaba produktivnost i niska snaga ultrazvuka glavni su nedostaci. Visoke ultrazvučne sonde općenito su preferirane za ekstrakcijske primjene. Oni obično rade na oko 20 kHz i koriste pretvornu napravu sonde koja je uronjena u reaktor, što rezultira direktnom isporukom ultrazvuka u sredstvu za ekstrakciju s malim malim ultrazvučnim gubitkom energije. Postoji nekoliko izvedbi sondi s različitim duljinama, promjerima i geometrijama vrha. Selekcija sonde se vrši u skladu s primjenom i količinom volumena uzorka. Intenzitet ultrazvuka kojeg probni sustav isporučuje u tekući medij inducira brzo povećanje temperature u reaktoru. Potrebno je hlađenje reaktora dvostrukim plaštom. Proizvođači opreme fokusiraju se na projektiranje uređaja koji uključuju specifične operativne značajke kao što je kontinuirani način rada. Oprema se uglavnom sastoji od stakla ili reaktora od nehrđajućeg čelika, kroz koji se mješavina pumpa pod atmosferskim ili visokim pritiskom (Chemat i sur.,2016).

Mehanizam ultrazvučne ekstrakcije uključuje uništavanje biljnog tkiva ultrazvučnim valovima koji putuju unutar biljnih stanica kao mehaničke vibracije i uzrokuju ekspanzijske i kompresijske cikluse tijekom kretanja kroz ekstrakcijski medij. Ovi mehanički i termički efekti uzrokuju degradaciju staničnih stijenki, oslobađanje staničnih sadržaja, veći prodor otapala u biljni materijal, povećanje prijenosa mase i time povećanje prinosa polifenola. Prema rezultatima prethodnih publikacija, udio polifenola u biljnim ekstraktima dobivenim ekstrakcijom uz pomoć ultrazvuka bio je veći kao povećanje odnosa krutog / tekućeg. To bi se moglo objasniti mehanizmom ultrazvučnih valova koji stvaraju promjene u materijalima, povećavaju brzinu prijenosa, a time i bržu zasićenost tekućine. Stoga povećanje odnosa čvrstog / tekućeg dovodi do sprečavanja zasićenja ekstrakcijskog medija i povećanja polifenolnih sadržaja u ekstraktima.

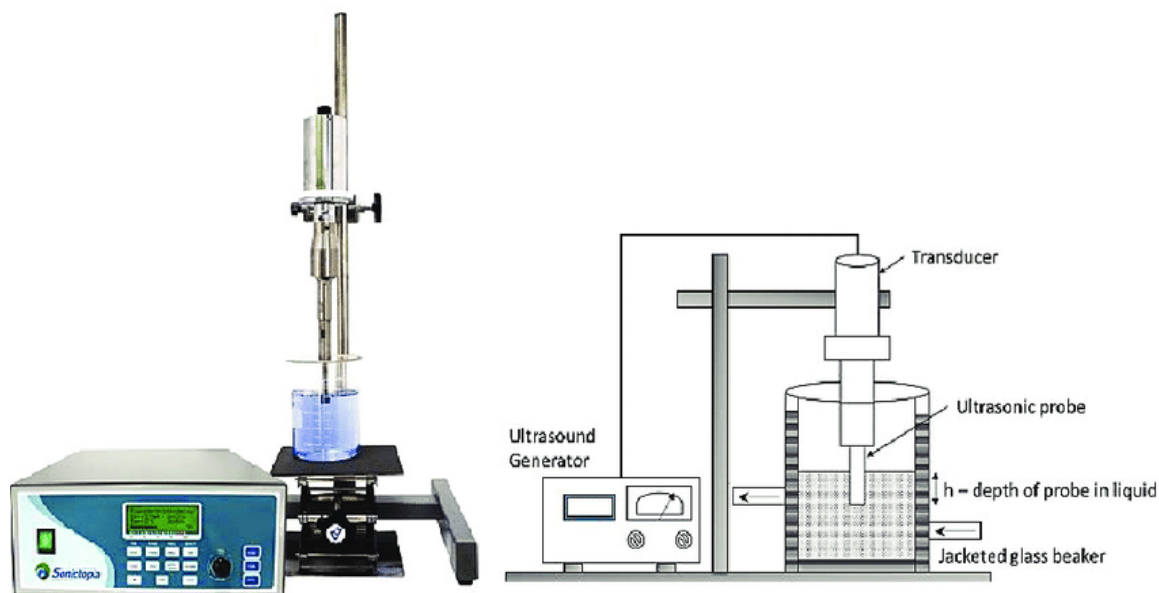
Prednosti ultrazvučne ekstrakcije uključuju:

- povećanje prinosa ekstrakcije
- poboljšanje kakvoće ekstrakta
- brza kinetika (važno svojstvo za industrijske potrebe)
- ultrazvučni instrument ima nižu cijenu
- može se upotrijebiti za prerada različitih biološki aktivnih fitokemikalija

Nedostaci ekstrakcije s pomoćnim ultrazvukom su:

- razgradnja antioksidacijskih polifenolnih spojeva
- učinci ultrazvučnih valova na prinos polifenola i kinetiku ekstrakcije ovise o svojstvima biljnog materijala
- prisutnost veće količine biljne čestice doprinose slabljenju ultrazvučnog vala, što rezultira ograničavanjem aktivnog dijela ultrazvuka unutar zone koja se nalazi u blizini ultrazvučnog odašiljača

Vrlo visok prinos polifenola u ekstraktima dobivenim ultrazvučnim ekstrakcijom i kraćim ekstrakcijskim vremenom, u usporedbi s tradicionalnim tehnikama ekstrakcije, pokazano je u nekoliko studija. Stoga se ultrazvučno ekstrahiranje može predložiti kao učinkovit i brz postupak ekstrakcije bioaktivnih polifenola iz različitih biljnih materijala (Jovanović i sur.,2017).



Slika 5. Shematski prikaz i oprema ultrazvučno potpomognute ekstrakcije (Molina i sur., 2016)

4.2. Ekstrakcija pomoću visokog hidrostatskog tlaka

Korištenje visokih hidrostatskih tlaka (HHP) za preradu hrane je pronašla povećane primjene u prehrambenoj industriji. Jedna od prednosti ove tehnologije je to što zbog ne povišenja temperature, senzorske i nutritivne vrijednosti proizvoda ostaju gotovo nepromjenljive, čime se dobivaju proizvodi bolje kvalitete od onih obrađenih tradicionalnih metoda. HHP ima sposobnost inaktivacije mikroorganizama kao i enzima odgovornih za skraćivanje životnog vijeka proizvoda. Tako da dolazi do promjena u staničnoj strukturi i stjenci mikroorganizama, ali nema utjecaja na male molekule poput vitamina, komponenti okusa i mirisa i dr. Osim produljenja roka trajanja prehrambenih proizvoda, HHP može modificirati funkcionalna svojstva komponenata kao što su proteini, što zauzvrat može dovesti do razvoja novih proizvoda.

Koriste se vrlo visoki tlakovi, od 1000 do 8000bara . U primjeni visokog hidrostatskog tlaka, tlak djeluje kvazitrenutno i homogeno na prehrambeni material neovisno o veličini i obliku materijala, za razliku od npr. toplinske obrade (npr. pasterizacije) namirnica gdje su najviše izloženi vanjski slojevi. Primjenom tako visokog stvaranju se velike razlike između unutarnje i vanjske strane stanične membrane što omogućuju prodiranje u stanicu uzrokujući razaranje staničnih komponenti. Osim toga, deformacija stanica i denaturacija proteina smanjuju selektivnost stanica i povećavaju prinos ekstrakcije (Shahid i sur.,2015).

Zhang i Ma u svojem je radu ekstrakciju pomoći visoka hidrostatska prikazao kao djelotvornu metodu za ekstrakciju antocijana iz borovnice. Omjer tekuće/ čvrsto, koncentraciju etanola i jačina pritiska pokazala se da ima značajan učinak na prinos antocijana (Zhang i Ma, 2017).

4.3. Ekstrakcija potpomognuta pulsirajućim elektičnim polje

Procesiranje pulsirajućim električnim poljem znači primjenu električnog polja napona između 12 i 80 kV/cm u kratkim pulsevima (1 - 100 μ s) na prehrambeni proizvod koji je smješten u komori između dviju elektroda. Proces traje manje od 1 sekunde i provodi se na sobnoj temperaturi. Gubici energije zbog zagrijavanja proizvoda su minimalni, dok je kakvoća proizvoda znatno očuvana u usporedbi s konvencionalnom toplinskom obradom. Tehnologija primjene pulsirajućeg elektičnog polja uključuje stvaranje elektičnog polja visokog intenziteta, izvedbu komore koja omogućuje jednoličnu obradu proizvoda uz minimalno zagrijavanje i elektrodu s minimalnim učinkom elektrolize. Jako elektično polje se postiže pohranom velike količine energije u kondenzator (odnosu seriju kondenzatora) iz izvora jednosmjerne struje, koja se

otpušta u obliku pulseva visokog napona. Ovaj je proces energetski znatno učinkovitiji nego oni toplinski, pogotovo u slučaju kada se primjenjuje kontinuirani sustav. Pulsirajuće električno polje se može primijeniti u vidu eksponencijalno padajućih ili pravokutnih valova, bipolarnih ili oscilirajućih pulseva. Pulsevi pravokutnih valova imaju veći letalni i energetski učinak nego oni eksponencijalnog oblika.

Pulsirajuće električno polje pokazalo se efikasnim za uništenje mikroorganizama. Mehanizam djelovanja nije potpuno razjašnjen, ali se pretpostavlja da dolazi do:

- razaranja stanične stijenke mikroorganizma
- produkti elektrolize ili stvoreni slobodni radikali iz pojedinih sastojaka namirnice uništavaju mikroorganizme
- induciraju se reakcije oksidacije i redukcije unutar stanične strukture što oštećuje metaboličke procese
- oslobođena toplina nastala transmisijom inducirane električne energije uništava mikroorganizme

Elektorporacija je pojava u kojoj se izlaganjem pulsevima električnog polja visokog napona destabilizira lipidno-proteinski međusloj staničnih stijenki, koje postaju propusne za male molekule, što uzrokuje bubrenje i eventualno kidanje stijenke (Lovrić, 2003).

Studija su pokazala značajnu ulogu poboljšanje ekstrakcije fenola (sadržaj antocijana i tanina), intenzitet boje i aktivnost uzoraka tijekom fermentacije crvenog vina nakon primjene ekstrakcije s pulsirajućim električnim poljem i toplinske obrade (20%). Osim toga, Delsart i sur. odredili su prisutnost fenolnih spojeva iz Merlot grožđa i učinka takve ekstrakcije na fermentacijski proces ove sorta grožđa i pripadajuće karakteristike vina. Rezultati sugeriraju da ekstrakcija s pulsirajućim električnim poljem ima velike prednost u odnosu na klasični prosek te da nema gubitka kvalitete proizvoda (Molina i sur., 2016).

5. ZAKLJUČAK

Ideja zelene kemije usmjerena je na zamjenu najčešće korištenog otapala s zelenim otapalima, što rezultira smanjenim utjecajem na okoliš. Prednosti takvih otapala je visoka moć otapanja, netoksičnost, te da su biorazgradivi i nezapaljivi. Pronalaženje prikladnog otapala koje je ekološki poželjno može biti izazov, budući da se moraju uskladiti s potrebnim kriterijima procesa kako bi se uključili mogući problemi s topljivostima, inertnost prema kemikalijama, trošak, sigurnost rukovanja i zaštita okoliša i zdravlja. Najčešće korištena tzv. zelena otapala su voda, etanol, superkritični CO₂ i eutektička otapala koji su se pokazali kao izvrsna zamjena za nepoželjna klasična otapala, a i mnoga druga otapala se tek istražuju kao potencijalno prikladna alternativna otapala. Danas se zelena otapala sve češće istražuju i primjenjuju u ekstrakcijama potpomognutim inovativnim tehnikama kao što su ultrazvuk, obrada visokim pritiskom, pulsirajućim električnim i magnetskim poljem. Prema raznim istraživanjima može se zaključiti da se takve ne-toplinske tehnike mogu upotrijebiti za različite biološke komponente, te da povećavaju prinos ekstrakcije, poboljšavaju kakvoću ekstrakta i skraćuju vrijeme procesa, a zbog kratkog vremena uvelike se štedi energija i troškovi.

6. LITERATURA

Abbott A.P., Harris C., Ryder K.S., D'Agostino C., Gladden L.F., Mantle M.D. (2011) Glycerol eutectics as sustainable solvent systems, *Green Chemistry* **13**: 89.

Anonymuos 1 (2018) <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074816000588>> Pristupljeno 31.srpnja 2018.

Anonymous 2 (2006) <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phase-diag.svg>> Pristupljeno 3. kolovoza 2018.

Anonymous 3 (2012) <https://hr.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Eutekticki_dijagram.jpg> Pristupljeno 13. kolovoza 2018.

Anonymuos 4 (2018) <<https://www.growweedeasy.com/terpenes-terpenoids-cannabis>> Pristupljeno 28.kolovoza 2018.

Bogdanov G. M. (2014) Ionic Liquids as Alternative Solvents for Extraction of Natural Products, Alternative Solvents for Natural Products Extraction, *Green Chemistry and Sustainable Technology* **7**: 129.

Boutekedjiret C., Chemat F., Vian A., Albert M. (2014) Terpenes as Green Solvents for Natural Products Extraction, *Alternative Solvents for Natural Products Extraction* **9**: 207., 211.

Chemat F., Vian M. Cravotto, G. (2012) Green Extraction of Natural Products: Concept and Principles, *International Journal of Molecular Sciences* **13(7)**: 8616-8626.

Chemat F., Rombaut N., Meullemiestre A., Sicaire A., Fabiano – Tixer A., Vian M. (2016) Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications, *Ultrasonics Sonochemistry* **34**: 548-549.

Choi Y.H, van Spronsen J., Dai Y., Verberne M., Hollmann F., Arends I.W., Witkamp G.J. (2011) Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology?, *Plant Physiology*, 1703.

Cvjetko-Bubalo M., Vidović S., Radojčić-Redovniković I., Jokić S. (2015) Green Solvents for Green Technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **90**: 1631 - 1639.

Cvjetko Bubalo M., Panić M., Radošević K., Radojčić Redeniković I. (2016) Metode priprave eutektičkih otapala, *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition* **11 (3-4)**, 164-168.

Dai Y., van Sponen J., Witkamp G.J., Verpoorte R., Choi Y.H. (2013) Natural deep eutectic solvents as new potetial media, *Analytica Chemica Acta* **766**: 62.

Filly A., Fabiano-Tixier A.S., Louis C., Fernandez X., Chemat F. (2016) Water as a green solvent combined with different techniques for extraction of essential oil from lavender flowers, *Science Direct*, 716-717.

Jovanović A., Predrag P., Đorđević V., Zdunić G., Šavikin K., Bugarski B. (2017) Polyphenols extraction from plant sources, *Lekovite sirovine* **37**: 45-47.

Kudlak B., Owczarek K., Nemiešnik J.(2015) Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvent, *Environmental Science Pollution Research* **22**: 11975-11992.

Lovrić T. (2003) Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva, Hinus, str. 262-264., 299-302.

Molina R., Martinez G.C., Nino-Medina G. (2016) Phenolic Compound Recovery from Grape Fruit and By- Products: An Overview of Extraction Methods, *Grape and Wine Biotechnology*, 109., 113-114.

Passos. H., Freire M.G., Coutinho J.A.P.(2014) Ionic liquid solutions as extractive solvents for value-added compounds from biomass, *Green Chem.*,**16(12)**: 4786–4792.

Samori C. (2010) Use of solvent and environmental friendly materials for applications in Green Chemistry, University of Bologna, Faculty of Mathematical, Physical and Natural Science

Shahid M., Yusuf M., Mohammad F. (2015) Plant phenolics: A Review on Modern extraction techniques, Recent Progress in Medicinal Plants: Vol. 41- Analytical and Processing Techniques,17.

Škevin D. (2018) Kemija i tehnologija ulja i masti, Nastavni materijal, 69.

Tanzi C.D., Vian A.M., Ginies C., Elmaataoui M., Chemat F., (2012) Terpenes as Green Solvents for Extraction of Oil from Microalgae, *Molecules* **17**, 8197-8202.

Tarnai T. (2017) Eutektička otapala kao pogodan medij za sintezu nekih kinazolin-4(3H)-ona, 6-10.

Wolfson A., Dulgy C., Shotland Y. (2006) Glycerol as a green solvent for high product yields and selectivities, *Environmental Chemistry Letters*, 67-71.

Yara Varon E., Ying Li, Balcells M., Canela R. (2017) Vegetable Oils as Alternative Solvents for Green Oleo-Extraction, Purification and Formulation of Food and Natural Products, *Molecules* **22** (**7**): 6.,18.

Zhang H., Ma Y. (2017) Optimisation of High Hydrostatic Pressure Assisted Extraction of Anthocyanins from Rabbiteye Blueberry Pomace, *Czech J. Food Sci.*, **35**: 185–186.

Zhang Q., Vigier K.O, Royer S., Jerome F. (2012) Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews* **41**: 7110.

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Ines Stareški

ime i prezime studenta